

Máster en Energía y Combustibles para el Futuro

Estudio de la tribodesorción en películas delgadas de disulfuro de hierro

Silvia Guerra Rodríguez

1. Resumen	1
2. Introducción.....	1
3. Experimental.....	2
3.1. Síntesis de pirita policristalina de película delgada	2
3.2. Caracterización: Técnicas y equipos	3
3.2.1. Tribodesorción.....	3
3.2.2. Caracterización morfológica y estructural	6
3.2.3. Caracterización composicional de la muestra.....	7
3.2.4. Perfil y morfología	7
4. Resultados y discusión	8
4.1. Crecimiento	8
4.2. XRD	8
4.3. SEM.....	9
4.4. Perfilometría.....	10
4.5. Tribodesorción de gases	10
4.6. XPS.....	15
4.7. FTIR	16
4.8. Raman.....	17
5. Conclusiones y líneas de investigación futuras	19
6. Agradecimientos.....	19
7. Bibliografía.....	19
8. Anexo	21

1. Resumen

En este trabajo se muestran los resultados del primer estudio de descomposición triboquímica en películas delgadas de disulfuro de hierro (FeS_2). Para determinar los gases contenidos en el material se ha empleado la emisión por estimulación mecánica en ultra alto vacío, acoplado al sistema mecánico un espectrómetro de masas para identificar los gases emitidos así como la cinética de emisión de estos gases.

Se ha caracterizado la estructura cristalina de las muestras mediante difracción de rayos X (XRD), y se ha estudiado la composición de las muestras con espectroscopía dispersiva de energía (EDAX), espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopía de Raman. La superficie de la zona sobre la que se ha aplicado la acción mecánica se ha observado con microscopía electrónica de barrido (SEM) y la morfología de la muestra tras haber realizado la acción mecánica sobre la misma se ha estudiado con un perfilómetro, con el fin de obtener la profundidad de los surcos realizados.

Los resultados obtenidos indican que las películas sintetizadas son de pirita, que la acción mecánica ha sido realizada sobre películas de pirita sin llegar al sustrato de vidrio y que la descomposición triboquímica de las películas ofrece resultados distintos a los esperados por descomposición térmica, lo cual plantea nuevos caminos reaccionales; y sientan la base para futuros estudios triboquímicos en este material que pueden sugerir nuevas posibilidades de uso.

2. Introducción

Se considera que el modelo energético actual, basado en el consumo de combustibles fósiles, es el principal responsable del calentamiento global y el mayor foco de emisión de gases de efecto invernadero (GEI); y se espera que el consumo energético continúe creciendo en el futuro debido al desarrollo industrial de las distintas naciones. Con el objetivo de mitigar las consecuencias de este calentamiento global, y hacer a su vez una transición a un sistema energético sostenible, se están poniendo en práctica tecnologías basadas en fuentes de energía renovables que no afecten de manera significativa al efecto invernadero.

Siguiendo estas líneas, una de las formas de conversión de energía más aceptadas a nivel global es la energía solar fotovoltaica, que se basa en la conversión directa de la radiación solar en electricidad gracias a materiales semiconductores. Estos materiales deben tener unas óptimas propiedades electroópticas tales como un ancho de banda que permita aprovechar el espectro solar, un elevado coeficiente de absorción y una elevada movilidad de cargas. En la actualidad el principal material fotovoltaico es el silicio, aunque están surgiendo líneas de investigación que proponen distintos materiales respetuosos con el medio ambiente que tengan potencial para sustituirlo y sean además, más económicos y accesibles.

En este aspecto, se ha propuesto como posible material para hacer células solares con tecnología de película delgada el disulfuro de hierro (FeS_2), más conocido como pirita, un mineral muy abundante en la Tierra, de bajo coste y baja toxicidad, que posee un ancho de banda de $E_g=0.95$ eV, un coeficiente de absorción elevado, $\alpha=10^5$ cm^{-1} , y una movilidad de cargas $\mu=200\text{-}300$ cm^2/Vs (1) (2). Todas estas características sitúan a la pirita en el rango óptimo para la conversión fotovoltaica de la energía; y debido a estas características se estima que la conversión energética teórica podría ser del 30% (3); sin embargo la eficiencia alcanzada es únicamente de 2.8% (4).

Se considera que este valor tan bajo en la eficiencia es debido al gran número de defectos que tiene este material y que afectan al transporte de cargas, con lo cual se hace necesario disminuir el número de defectos. Para mejorar este aspecto, una de las posibilidades es introducir átomos de hidrógeno en pequeñas cantidades, del orden de 10^{19} átomos H_2 cm^{-3} en la estructura de la pirita. Esta pequeña cantidad de hidrógeno que debe ser introducida lleva a la necesidad del empleo de técnicas específicas que permitan cuantificarlo adecuadamente; y en este trabajo se propone el empleo de técnicas mecanoquímicas, en las que se induce en el material una fuerza a través de la acción mecánica continuada, y que cuantifican la emisión de gases presentes tanto en la superficie como en el volumen del material, así como el estudio de las mismas; y también permiten estudiar el desgaste que se produce en el material. Además de modificar las propiedades físicas de pirita, el hidrógeno al reaccionar con los elementos de pirita y las capas adsorbidas en la superficie puede tener un efecto negativo debido a las emisiones de gases químicamente activos o tóxicos.

Este trabajo tiene como objetivo principal medir las propiedades triboquímicas del FeS_2 sintetizado en laboratorio en forma de película delgada, como paso previo a su hidrogenación en futuros trabajos, y para sentar las bases de los mismos, por lo que presenta gran interés ya que no se ha estudiado antes la respuesta de la pirita frente a la acción mecánica. Para el análisis de estos eventos se ha empleado la técnica TriDes desarrollada y patentada en el CSIC, que combina la espectrometría de masas con un sistema tribológico a que permite llevar a cabo distintas formas de acción mecánica sobre el material como rozamiento, indentación, fatiga, etc.; y permite analizar un volumen de gases emitidos muy pequeño, del orden de 10^{-3} mm^3 (5), ya que se considera que la cantidad de gases contenidos en películas delgadas de material es muy pequeña.

3. Experimental

3.1. Síntesis de pirita policristalina de película delgada

Para sintetizar pirita policristalina en forma de película delgada se ha seguido el método de evaporación térmica, evaporando primero polvo de hierro (Good Fellow, 99.99% de pureza) sobre sustratos de vidrio de 2.5×1.2 cm^2 para formar una película de un espesor de ~ 300 nm. Las películas de pirita se obtienen por un proceso de sulfuración al introducir las capas de Fe en

una ampolla de vidrio con una pequeña cantidad de polvo de azufre (Merck, pureza 99.99%) en vacío de 10^{-5} mbar. Luego se calientan hasta la temperatura de sulfuración T_s , en este caso 350° , con un ritmo de $175^\circ/\text{h}$ y manteniendo esta temperatura durante 20h, para luego enfriar de manera natural. Este proceso de sulfuración nos permite obtener películas de un espesor de entre 3.3-3.5 veces mayor que la película precursora de Fe. (2). En la Figura 1 se puede observar una muestra de FeS_2 obtenida siguiendo este procedimiento.

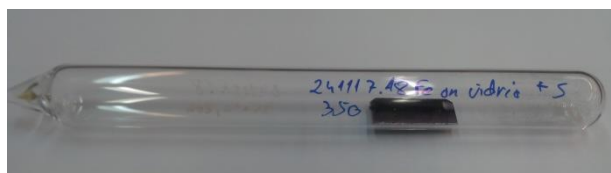


Figura 1. Lámina de pirita policristalina obtenida siguiendo el método explicado.

3.2.Caracterización: Técnicas y equipos

Para las muestras sintetizadas, se realizaron varias medidas con diferentes técnicas de caracterización, para determinar las propiedades estructurales, de composición y morfológicas de la pirita sintetizada según el apartado 3.1, tanto antes como después del análisis triboquímico, para comprobar si existen diferencias en la composición tras la acción mecánica realizada.

3.2.1. Tribodesorción

La técnica empleada para la caracterización de los gases contenidos en la pirita es la emisión de gases mecánicamente estimulada (MSGE), aplicada gracias al sistema TriDes desarrollado y patentado en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (5); que permite caracterizar los gases presentes en un material a partir de la estimulación mecánica que se produce sobre su superficie. Esta técnica se puede emplear en un gran número de materiales, tales como metales y aleaciones, minerales, líquidos iónicos, recubrimientos de interés tecnológico en base a carbono amorfo, etc. (6) (7) (8) (9).

El sistema experimental TriDes se compone de una cámara de vacío cilíndrica fabricada en acero inoxidable AISI 304, con 250 mm de diámetro y una longitud de 570 mm. Esta cámara está dividida en dos partes de igual volumen, separadas por una pared con un orificio central de 7.5mm de diámetro y con una conductancia nominal de 5.27 ls^{-1} a 300 K para el N_2 . La cámara de fricción del sistema está equipada con un espectrómetro de masas de tipo cuadrupolo (QMS), un manómetro de vacío y una línea de suministro de gases, y además en ella se encuentra la celda tribológica; y su presión base es de $5.2 \cdot 10^{-11}$ mbar. La cámara secundaria, más cercana al sistema de bombeo, tiene equipados un manómetro y un sistema de bombeo consistente en una bomba turbomolecular y una bomba rotatoria; y la presión base de esta última cámara es 10^{-9} mbar (5) (6) (10). El sistema se presenta en la Figura 2 esquemáticamente y se muestra el sistema montado en la Figura 3.

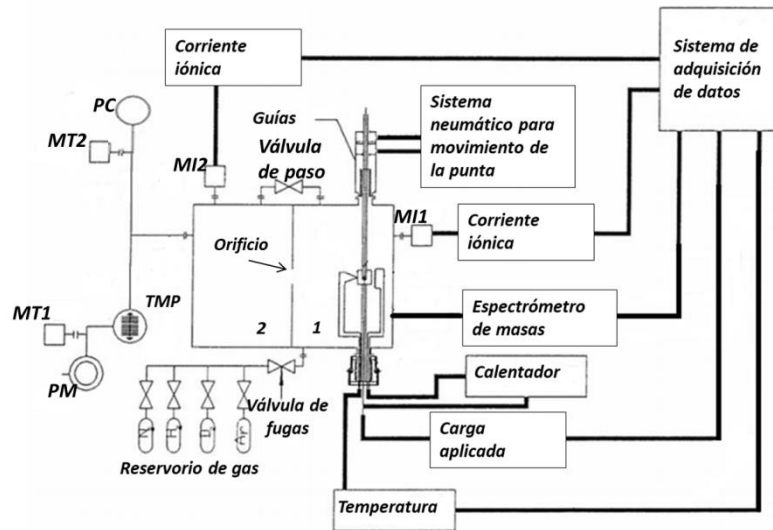


Figura 2. Esquema del montaje del sistema TriDes. 1 y 2 son las distintas cámaras en que se divide el cilindro, siendo 1 la cámara de desorción donde se produce la acción mecánica y 2 la cámara de bombeo. MI1 y MI2 son manómetros de ionización tipo Bayard-Alpert. MT1 y MT2 son manómetros tipo termopar. TMP es la bomba turbomolecular. PM es una bomba rotatoria y PC es una bomba criogénica.

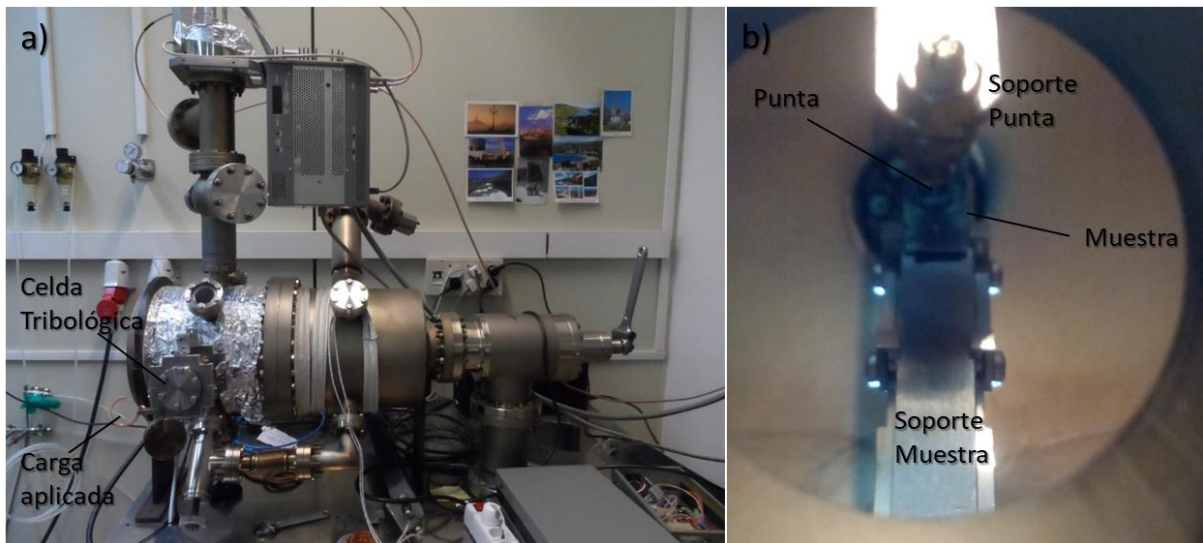
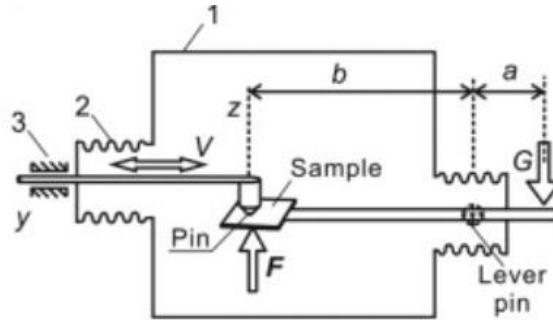


Figura 3. a) Fotografía correspondiente al sistema TriDes montado. 3.b) Fotografía que muestra el indentador en la parte superior y la muestra de pirita policristalina sobre un soporte de acero inoxidable, en el interior del equipo.

La celda tribológica de la cámara principal mencionada anteriormente se muestra en la Figura 4, y se compone de un soporte de muestra en un extremo de una varilla de acero inoxidable cuyo otro extremo está situado fuera de la cámara. Si en el extremo exterior de la varilla se le aplica una fuerza determinada G , siguiendo el funcionamiento de una palanca, el extremo que soporta la muestra a analizar ejerce una fuerza F sobre la punta que produce la indentación, situada en el interior de la cámara de vacío. Ambas varillas están selladas a la cámara con fuelles de acero de gran flexibilidad que impiden que se produzca una torsión en los soportes y que entre aire a la cámara. Con este diseño, se permite controlar la fuerza aplicada sobre el indentador desde el exterior, variando la carga aplicada G .



$$F = \frac{a}{b} G$$

Figura 4. Diseño esquemático de la celda tribológica. G es la carga exterior aplicada, y F la fuerza que ejerce la muestra sobre el indentador. 1 es la cámara de vacío, 2 los fuelles y 3 representa a las guías del eje. (6)

La fuerza se aplica sobre la muestra con un movimiento lineal de vaivén a través de un eje que se sitúa entre dos guías que impiden su desviación y que está accionado con un motor neumático que permite controlar la frecuencia de ciclo y la longitud que recorre la punta en cada ciclo; y en este estudio los parámetros utilizados han sido: una velocidad de rozamiento de 0.18 ms^{-1} , la longitud de recorrido de 6,5 mm, y una frecuencia de ciclo de 2 s^{-1} . Debido a esta fricción, se crea un surco en la muestra producto del desgaste sufrido y de las partículas extraídas en ese desgaste. Teniendo en cuenta que la relación entre a y b es de 5.1. y que la carga externa aplicada fue de 228 g, se calcula que la fuerza F en el interior de la cámara fue de 0.11 N, tomando la fórmula de la Figura 4.

La punta utilizada para realizar el desgaste en este experimento fue una bola de alúmina (Al_2O_3), un material cerámico de elevada dureza, con un diámetro de 3mm. Previamente, la bola fue limpiada utilizando la disolución piraña, una solución de ácido sulfúrico y agua oxigenada en proporción 3:1 en volumen, y se sumergió la bola en dicha solución durante 2 horas para eliminar los depósitos carbónicos y los posibles contaminantes que pudiera tener. Después se lavó con abundante agua destilada y se aclaró con agua desionizada ultra-pura ($15 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) para finalmente, secarla con nitrógeno gaseoso. En la Figura 5 se puede observar la punta de la muestra ensamblada en el soporte.



Figura 5. Detalle de la punta de Al_2O_3 y el soporte de la misma.

Después de introducir la muestra en la cámara de desorción del sistema TriDes y cerrarlo, es necesario alcanzar un vacío en el rango de 10^{-6} mbar para poder diferenciar cualquier variación en la cantidad de gases en el sistema que puedan provenir de la muestra y no de los gases residuales presentes en el mismo, y se logró gracias a las bombas de vacío del sistema.

Se siguió el procedimiento para determinar los espectros de masa de los gases emitidos por el material a analizar desarrollado en otros trabajos (10); que consiste en medir los espectros de masas antes, durante y después de realizar la acción mecánica sobre el material, teniendo en cuenta que los espectros de referencia son los obtenidos a presión residual, es decir, antes de la acción mecánica, y el espectro de gases desorbidos es fácil de obtener restando los espectros de referencia a los espectros obtenidos durante la acción mecánica. De este modo se obtiene lo que emite un material en base a los gases residuales que existen en la cámara, y se puede analizar cómo evoluciona cada una de las componentes tanto durante la acción mecánica como después de finalizar la misma; y se obtiene la desviación estándar de cada componente. En el caso de que las componentes tengan una intensidad inferior a cinco veces la desviación estándar de la componente, se pueden descartar. Para el disulfuro de hierro las componentes masa/carga (m/z) se estudiaron en el rango de 1-100.

Estudiando los espectros obtenidos, se pueden determinar las componentes m/z que tienen más intensidad, y hacer un estudio de esas masas concretas. De esta manera, el espectrómetro de masas puede medir la corriente iónica de las componentes seleccionadas en función del tiempo, y así determinar el comportamiento triboquímico de estas especies. Dado que este comportamiento se determina a partir del incremento de la corriente y la presión parcial de esa componente, es necesario reducir al máximo la incertidumbre de medida; por lo que el procedimiento de medida incluye medir las corrientes iónica total y parciales, así como la presión total y parcial de cada componente durante los 120s previos a realizar la acción mecánica, y una vez esta termina, dejar el tiempo necesario para que los valores de corriente vuelvan a los valores iniciales. El tiempo final varía del elemento que se está midiendo, pudiendo ser de unos pocos minutos a varias horas. Para determinar la reproducibilidad de los resultados obtenidos, el experimento se ha repetido en sucesivas ocasiones con diferentes muestras del mismo material con distintos espesores, para encontrar la carga, número de ciclos y espesor adecuados para realizar esta técnica en películas delgadas de pirita, y los parámetros empleados con este material fueron un número de ciclos de 500, equivalentes a 4 minutos y 10 segundos; y el tiempo estimado hasta que la corriente vuelve a valores de inicio fue de 10 minutos.

3.2.2. Caracterización morfológica y estructural

Para el estudio de las propiedades estructurales, morfológicas y de composición de las películas de pirita se empleó la difracción de rayos X (XRD) y la microscopía electrónica de barrido con EDS, ambos ensayos realizados en el Sidi, el servicio interdepartamental de investigación de la Universidad Autónoma de Madrid. XRD es una técnica no destructiva de caracterización estructural basada en la difracción que experimentan los átomos de un sólido al

interaccionar con un haz de rayos X, y que permite identificar las fases cristalinas y parámetros cristalográficos como el parámetro de red, el espaciado interplanar o su estructura a través de los difractogramas obtenidos. El equipo empleado para realizar esta técnica fue un difractómetro X-pert PRO de Panalytical, en la configuración $\theta/2\theta$, y se realizó un barrido de 2θ de 20 a 70 grados.

Con el fin de observar la superficie de la parte ensayada tribológicamente, se empleó un microscopio electrónico de barrido modelo Hitachi S-3000, que permite adquirir tanto imágenes de la superficie de la muestra como espectros de la composición relativa de los elementos presentes en la muestra, partir de su interacción con un haz de electrones enfocado sobre ella.

3.2.3. Caracterización composicional de la muestra

Con el objetivo de estudiar la composición química de la muestra, así como los posibles cambios químicos entre las zonas desgastadas y las que no lo estaban, se estudió la muestra usando la espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR), la espectroscopía de Raman y la espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X, (XPS); todas técnicas no destructivas.

Para el análisis de FTIR se empleó un espectrofotómetro FTIR Bruker IFS66v, en modo de reflectancia y calibrado con un espejo de oro para esta muestra concreta de FeS₂. Esta técnica se basa en el estudio de la interacción de la radiación electromagnética en el rango infrarrojo del espectro con la materia, y permite caracterizar grupos funcionales y la estructura de materiales, así como su superficie. El equipo empleado pertenecía al SiDi de la UAM.

El análisis por espectroscopía de Raman, una técnica no destructiva que se basa en la irradiación de una muestra con un haz laser monocromático, y en el estudio de la luz dispersada por el material. Esta técnica aporta datos sobre los modos vibracionales de los compuestos estudiados, que son característicos para cada compuesto; y permite por tanto conocer la composición química de las muestras analizadas. El equipo empleado fue el Horiba Jobin Yvon LabRAM HR 800, del Instituto de Microelectrónica de Madrid y se realizaron las medidas en un rango de 200 a 550.

Para complementar estas técnicas, se hizo un análisis de XPS, que se basa en la irradiación con rayos X de una muestra en condiciones de alto vacío y el análisis de los electrones que emite dicha muestra. Las medidas XPS se realizaron en un sistema de ultra alto vacío propio del ICMM-CSIC, que alcanza una presión base de 10^{-8} Pa. Los parámetros empleados fueron 11 kV, ánodo de magnesio y un ángulo de 60°. El software CasaXPS se empleó para procesar los datos XPS.

3.2.4. Perfil y morfología

El perfil y la morfología de la muestra se estudiaron con un perfilómetro, concretamente el equipo Dektak II, que puede medir perfiles con una resolución de $\pm 10\text{\AA}$. En este caso, se realizó un barrido longitudinal de 2 mm sobre la superficie de la muestra y aproximadamente a mitad

del surco, donde es más profundo; para así poder medir la profundidad de los surcos realizados con la técnica TriDes.

4. Resultados y discusión

A continuación se comentan los resultados más relevantes obtenidos con las muestras de pirita policristalina fabricadas según las especificaciones del apartado 3.1, y se comentan los aspectos más relevantes observados.

4.1.Crecimiento

Una vez realizado el proceso de sulfuración de las películas de Fe depositadas según el procedimiento explicado en el apartado 3.1, se ha medido el espesor de la muestra mediante perfilometría; obteniendo valores de $\sim 1\ \mu\text{m}$ partiendo de un valor inicial de la película de Fe de $290 \pm 10\ \text{nm}$; lo cual indica que la muestra ha sufrido una transformación durante el proceso de sulfuración.

4.2.XRD

Se hizo un análisis de XRD en la muestra policristalina sintetizada en el laboratorio previamente a realizar los ensayos tribológicos. Se determinaron los picos de difracción observándose que todos ellos correspondían a la fase cristalina de la pirita, comparándolas con la tarjeta JCPDS con referencia 00-042-1340, tal como aparece en la Figura 6; concluyéndose que la muestra se ha transformado completamente de Fe a FeS_2 , lo que causa el aumento de espesor anteriormente citado.

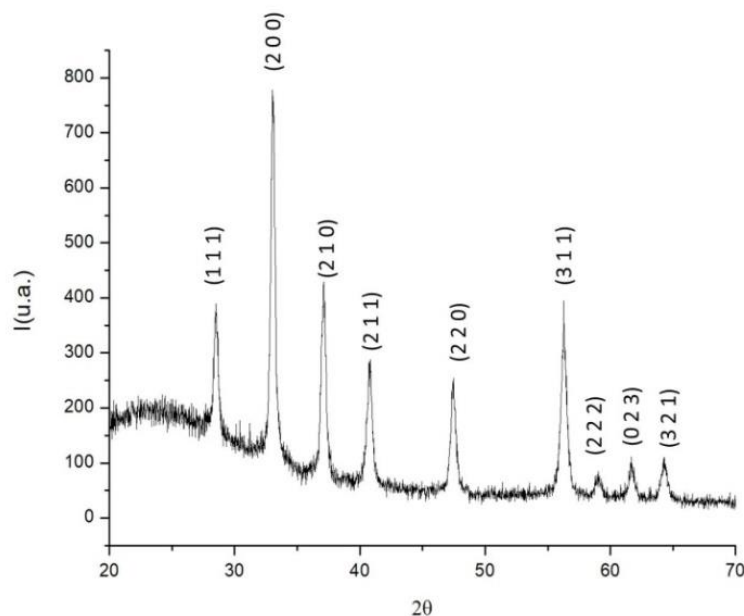


Figura 6. Gráfico I- θ obtenido por la técnica de dispersión de Rayos X. En la propia figura se especifica a qué plano corresponde cada pico.

4.3.SEM

Con el objetivo de observar la estabilidad composicional de la muestra al hacer el ensayo tribológico, se analizó la morfología de la muestra en diferentes regiones con un microscopio electrónico de barrido equipado con EDS, obteniendo los resultados presentados en la Figura 7.

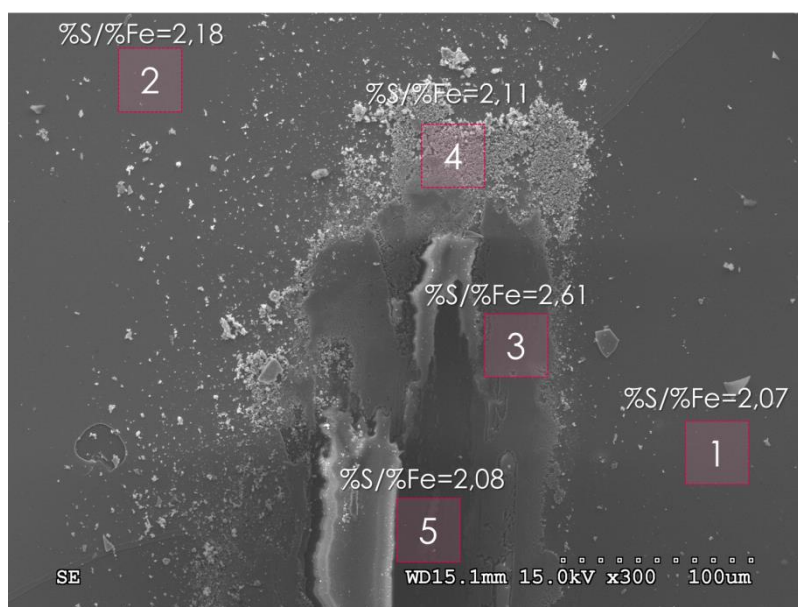


Figura 7. Imagen SEM/EDX de la superficie de la pirita una vez ensayada

En la Figura 7 se puede observar que hay un cambio de color entre las zonas 1 y 2, sugiriendo que se encuentran a distinto nivel. La posible explicación de esto es que en el proceso de síntesis no se haya formado una capa uniforme, o que al realizar la estimulación mecánica para estudiar los gases desorbidos, se haya fracturado y levantado una parte de la película. Se observa también que el surco que se forma debido a la acción mecánica está bien definido y se forman depósitos de material arrancado a ambos lados del mismo debido al movimiento de vaivén que se realiza sobre la muestra y que arrastra partículas del interior hacia los laterales.

Para conocer la composición de la muestra, se realizó una espectroscopía por energía dispersiva de rayos X, simultáneamente al estudio morfológico por SEM, y se estudió el porcentaje atómico de Fe y S en las zonas de la muestra señaladas en la Figura 7 y se obtuvieron los resultados que aparecen en la imagen. El ratio de Fe y S es de gran importancia para obtener una fase de pirita sin defectos; y se ha demostrado que en este caso la estequiometría, es del orden de 2.0 ± 0.2 , que es lo esperado ya que el compuesto es FeS_2 . Esta estequiometría se desvía un poco de la media de 2 ± 0.2 en algunas zonas, como en la medida en la zona 3, que se corresponde con la zona más comprimida del surco.

4.4. Perfilometría

Para la caracterización de la zona deformada, se realizó un estudio del perfil de la muestra, que permitió conocer la rugosidad de la muestra estudiada, así como la profundidad que alcanzaron los surcos realizados por fricción. Esta profundidad se puede apreciar en la Figura 8.

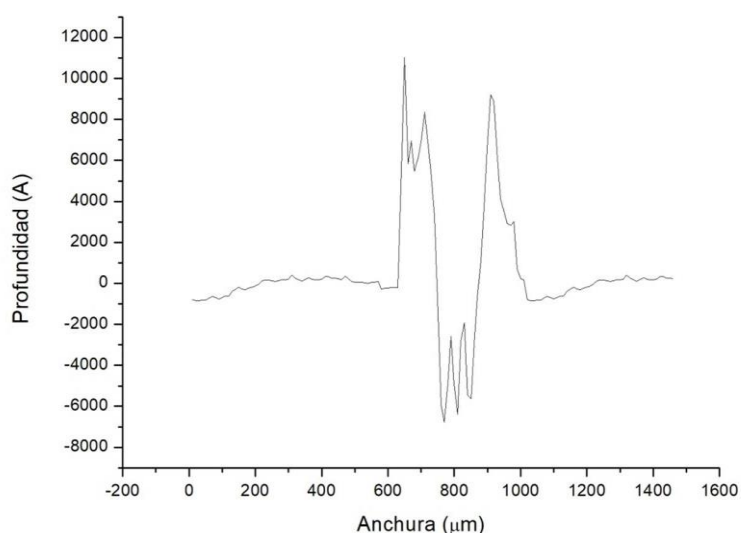


Figura 8. . Perfil de la muestra de película delgada de FeS_2 , de 0 a 1500 μm , donde se observa el perfil de un surco

El surco alcanza una profundidad de 667.75 nm, y una anchura a profundidad de surco de 111.35 μm , y a nivel superficial esta anchura es de 200.88 μm . Se puede observar que además, se han formado depósitos de material en los laterales del surco debido al movimiento de vaivén que se realiza sobre la muestra, que arrastra partículas del interior hacia los laterales; tal como se demuestra en las medidas de SEM en la Figura 7. Si contamos estos depósitos de material al medir la anchura de surco, nos da un resultado de 381.06 μm . También se puede observar que el fondo del surco no es regular, sino que tiene pequeños picos irregulares, que también son debidos a la fricción aplicada, ya que no desgasta de manera uniforme el material ensayado.

Dado que el espesor de la muestra policristalina sintetizada era de aproximadamente 1 μm , se deduce que el surco alcanza una profundidad de 0.7 μm , por lo que por debajo del mismo queda material de muestra aún sin desgastar, y en la indentación no se alcanza el sustrato de vidrio.

4.5. Tribodesorción de gases

El análisis más importante del presente trabajo es el de tribodesorción o emisión de gases por estimulación mecánica.

En el caso de la piritita, al contrario que con otros materiales ensayados en este sistema previamente, como el acero (8), los líquidos iónicos (9) o los materiales de interés energético como AB y EDAB (11); se observó que la presión bajaba conforme lo esperado dada la estabilidad de este material; por lo que se alcanzó la presión base necesaria para realizar los ensayos en el tiempo indicado en anteriores trabajos (5) y no fue necesaria la permanencia un mayor tiempo de la muestra en el sistema.

Se registraron los espectros de masas residuales, antes de la acción mecánica producida y durante la misma, para determinar las masas cuya corriente iónica aumenta; y los resultados de estos espectros se presentan en la Figura 9.

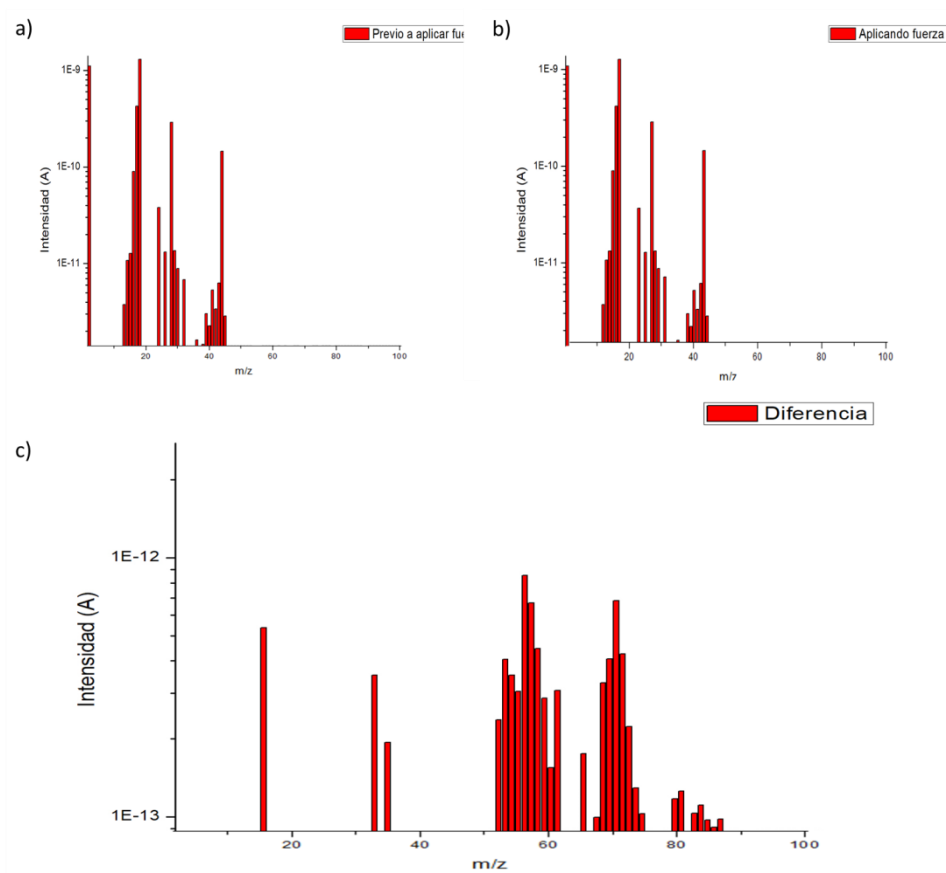


Figura 9. Variaciones del espectro de masas de la piritita antes (a) y durante la fricción (b), y la diferencia entre ambas (c)

En la Figura 9 se observa que tras restar el espectro previo a aplicar fuerza al espectro registrado donde se aplica fuerza, obtenemos un espectro en el que se observan masas agrupadas que tienen un incremento claro, como la 16, 32, 34, el grupo de 52-62, de 64-76 y 79-86.

Tras analizar detenidamente los espectros de gases residuales y las componentes m/z que mostraban un aumento o disminución de la corriente iónica al ejercerse sobre la muestra estimulación mecánica, así como las diferencias entre las misma; se determinó que las relaciones

m/z que mostraban un incremento más significativo fueron: 15, 16, 28, 32, 33, 34, 44, 60 y 76; por lo que se realizaron un ensayos más detallados con estas componentes m/z, siendo un ensayo característico de la muestra con estas masas concretas el presentado en la Figura 10

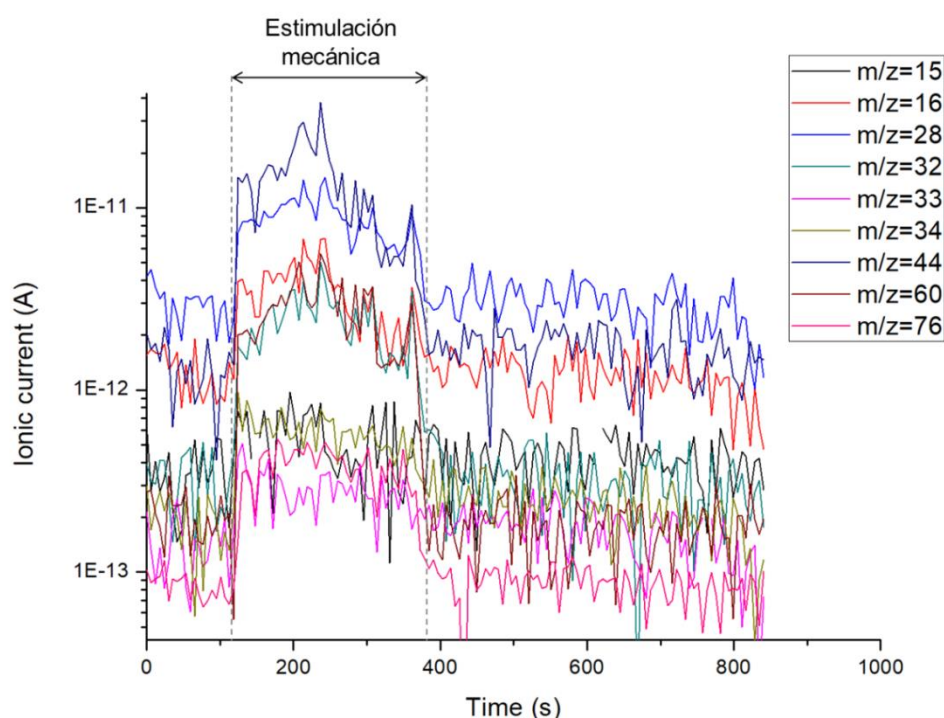


Figura 10. Gráfico I-t obtenido de la técnica TriDes. Se observa la variación durante el tiempo de estimulación mecánica, y que los comportamientos de las masas son muy similares entre sí.

En la Figura 10 se puede observar diferentes zonas; y la zona previa a la estimulación mecánica, entre $t=0-120$ s, se representa la corriente iónica del sistema correspondiente a los gases residuales, es decir, los gases que están presentes en el sistema sin ser ensayado el material, la zona de estimulación mecánica, hasta $t=370$ s, donde se produce la fricción, y la zona de recuperación, a partir de $t>370$ s, donde la curva de la corriente iónica decrece hasta los valores iniciales, antes de aplicar la fricción.

Dado que el material a analizar se presentaba en forma de película delgada, se estableció que una fuerza elevada eliminaría por completo la película de material, y se analizaría el sustrato que no es de interés para este trabajo, por lo que se tuvo que alcanzar un compromiso entre la fuerza aplicada y el espesor de la película analizada, siendo ambos suficientes y no excesivos.

Teniendo en cuenta los elementos que conforman la pirita que pueden ser detectados por un espectrómetro de masas, se estimó que podrían aparecer los siguientes compuestos: COS, H₂S, O₂, CH₄, CS₂, SO₂, H₂O, CO, y CO₂; algunos de los compuestos más interesantes que puede formar el azufre de la pirita al interactuar con C, O y H, tres de los elementos más comunes en la superficie terrestre. No se esperan compuestos formados con el Fe, ya que este es un metal

estable y el QMS sólo detecta volátiles. Las cracking patterns de los compuestos mencionados se presentan a continuación en la Tabla 1.

Nombre del compuesto	Fórmula	Picos principales m/z (%)
Sulfuro de carbonilo	COS	60 (100%), 32(58%), 28(13.7%), 44 (7.5%),
Sulfuro de hidrógeno	H ₂ S	34 (100%), 32 (44/%), 33 (41%)
Oxígeno	O ₂	32 (100%), 16 (11.4%), 34 (0.8%)
Metano	CH ₄	16 (100%), 15 (85.8%), 14 (15.6%)
Disulfuro de carbono	CS ₂	76 (100%), 44 (16.5%), 32 (14.3%), 78 (7.5%),
Dióxido de azufre	SO ₂	64 (100%), 48 (49.3%), 32 (10.4%)
Agua	H ₂ O	18 (100%), 17 (23%), 16 (1.1%)
Monóxido de carbono	CO	28 (100%), 12 (4.5%), 16 (0.9%)
Dióxido de carbono	CO ₂	44 (100%), 28 (11.4%), 16 (8.5%)

Tabla 1. Cracking patterns de los compuestos esperados. [NIST].

Dado que en este material se alcanzó a la estabilidad de manera rápida, se estipuló que el tiempo para obtener la cantidad de gas desorbido de cada especie era de 480 s, suficiente para observar los gases residuales presentes antes de la indentación, la contribución de cada componente a la corriente iónica por la acción de la indentación y el regreso de la componentes excitadas a la estabilidad. Debido a la pequeña cantidad de material, la información que aportan estos ensayos sobre pirita policristalina, es más sencillo estudiar estos comportamientos en escala logarítmica.

Como se menciona anteriormente, en este trabajo se considera un número reducido de masas debido a las características de estabilidad del material; y se estima que los comportamientos de las distintas masas son muy similares entre si y su cinética es muy rápida, no se siguió el modelo de agrupación de componentes que se ha seguido en otros trabajos, donde hay una gran cantidad de componentes a analizar (9). Teniendo en cuenta tanto los comportamientos frente al tiempo como los comportamientos frente a las componentes m/z principales en cada compuesto, y en este último caso, haciendo un ajuste lineal y estudiando su pendiente; se pudo determinar la contribución de los compuestos a cada componente analizada.

Después de analizar los espectros de masas obtenidos, y compararlos con los datos obtenidos en la Tabla 1 donde se dan los espectros de masas según el NIST, se agruparon las masas y se determinó que la pirita emite principalmente los siguientes gases: COS, CS₂, H₂S y CO₂; no estando el CS₂ presente en todas las medidas realizadas debido a que la señal de la componente m/z=78 es muy débil y no en todos los casos se pudo registrar. Estos compuestos difieren de los que se obtienen por descomposición térmica a elevadas temperaturas, que son S, S₂, SO, SO₂, SO₃, Fe₂O₃, y COS. (12), (13) (14) por lo que se implica que por mecanismos triboquímicos se alcanzan nuevos caminos reaccionales, ya que se producen a temperatura ambiente en atmósfera de vacío y por acción de la energía mecánica se activan los enlaces de C O

y S presentes en la muestra por excitación vibracional y se produce la reacción de los elementos que no se observan en la descomposición térmica hasta temperaturas muy elevadas y en determinadas atmósferas (15). En la Figura 11 se presentan las masas correspondientes a los cuatro compuestos señalados, y se observa la contribución de las distintas componentes a sus comportamientos. En la figura 12.a se observa el COS, con las masas 60, 32, 44 y 28; en la figura 12.b, se presenta el CS₂, con las masas 76, 44, 32 y 78; pero cuya componente 78 es muy débil y no en todos los ensayos se pudo observar. En la figura 12.c, se presentan las masas que componen el CO₂, 44, 28 y 16; y finalmente en la figura 12.d se observa el H₂S, cuyas componentes 34, 32 y 33 tienen distintos comportamientos debido a que a la masa 32 contribuyen también otros compuestos como COS y CS₂.

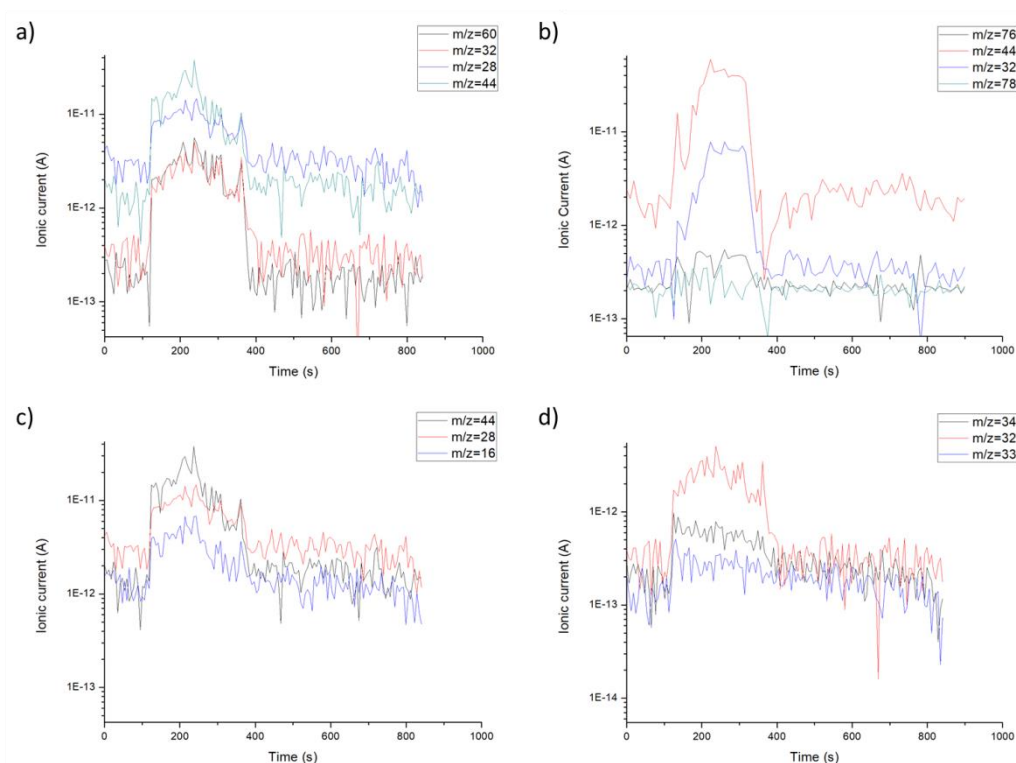


Figura 11. Compuestos de las masas analizadas, según los datos de la Tabla 1 y agrupados según compuestos; siendo a) COS, b) CS₂, c) CO₂ y d) H₂S.

En la Figura 11, se puede observar que la mayoría de las componentes m/z analizadas tiene un comportamiento que se caracteriza por una subida abrupta de la corriente al comenzar la acción mecánica, seguida de una subida y una bajada suaves debidos a la emisión de gases por parte del material, y una bajada abrupta. Esto es así excepto en el caso del H₂S, ya que las masas 33 y 34 se caracterizan por una subida abrupta y una bajada suave durante el tiempo que dura la estimulación mecánica, para terminar con una bajada abrupta y corta. La masa 32 también se ve afectada, generando una pequeña cola al finalizar la acción mecánica, cosa que no se ve en otras componentes. De los compuestos mencionados, el más interesante es el COS, el cual se observa que aparece claramente, ya que la masa 60 es característica de este compuesto y es la que mayor

incremento de intensidad tiene. Este compuesto aparece en descomposición térmica por encima de 470°, por lo que resulta de gran interés que aparezca en vacío y a temperatura ambiente con estimulación mecánica; y además está relacionado con los demás compuestos que aparecen en la descomposición mecánica y contribuye en cierta medida a todos ellos ya que las masas del COS también forman parte de otros compuestos.

4.6.XPS

Con el objetivo de observar la composición de la superficie de la muestra, se realizaron medidas de XPS y se repitieron de nuevo tras haber realizado un sputtering de iones de Ar sobre la muestra, para así limpiar las capas más superficiales de restos orgánicos que pudieran contaminarlas y determinar si los elementos observados pertenecen a una capa superficial de la muestra de un espesor de 2-3 átomos o a una capa más gruesa. (16)

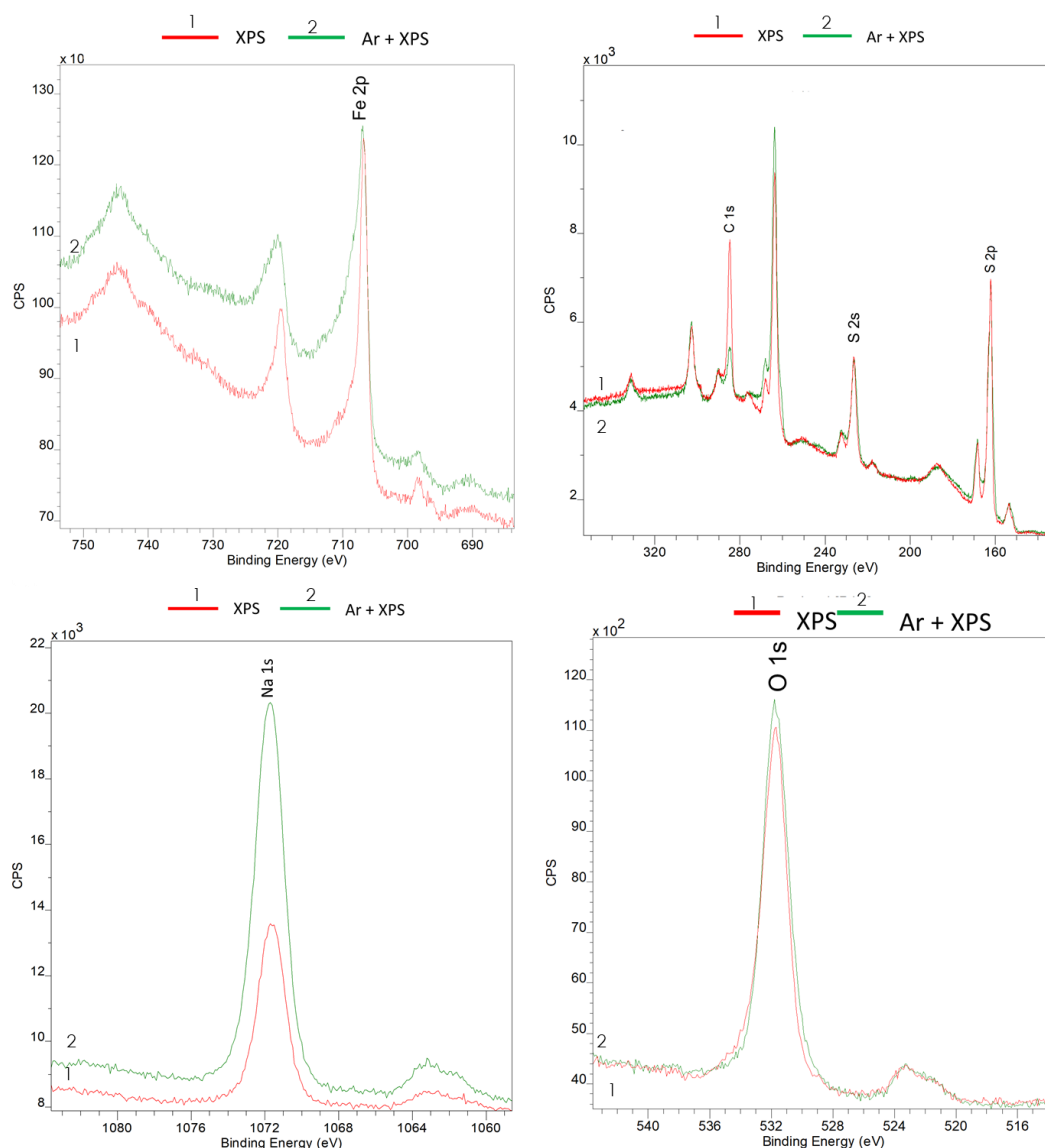


Figura 12. Espectro XPS de distintas regiones. a) Región correspondiente al Fe 2p; b) Región correspondiente al S 2p, S 2s y C 1s; c) Región correspondiente al Na 1s y d) Región correspondiente al O 1s. 1-análisis XPS 2- análisis XPS+Ar

El XPS completo detecta que en la muestra analizada hay principalmente Fe, S, O, C y Na; que se presentan en la Figura 12. En estos espectros se puede observar que, en la medida realizada tras el sputtering, algunos picos varían; y estos elementos tienen una intensidad diferente antes y después de hacer el sputtering. El Fe 2p (Figura 12.a) se mantiene igual en ambos espectros, al igual que el azufre S 2p y S 2s (Figura 12.b), que demuestra que la película formada es de F y S. El carbono 1s (Figura 12.b) baja sustancialmente de donde se deduce que está presente adsorbido en superficie, y no es parte de la película formada. El sodio 1s (Figura 12.c) crece sustancialmente y se demuestra que no se encuentra en superficie, sino que proviene de la propia película ya que durante el proceso de sulfuración puede difundir desde el vidrio (17). El oxígeno O 1s (Figura 12.d) no tiene un cambio significativo tras el sputtering, por lo que no se encuentra en la superficie de la película contaminándola si no que es un elemento que forma parte de la misma.

Tras obtener estos resultados se puede afirmar que el XPS demuestra que existe C, O y S en el material analizado y por tanto, que es posible que las reacciones tribológicas mencionadas anteriormente puedan tener lugar

4.7.FTIR

Se realizó el análisis FTIR en distintas zonas de la muestra de pirita policristalina se hicieron distintas medidas las zonas ensayadas, que se presentan en la que se presentan a continuación; mientras que los análisis correspondientes a las zonas sin ensayar y al sustrato se encuentran en los anexos a este documento.

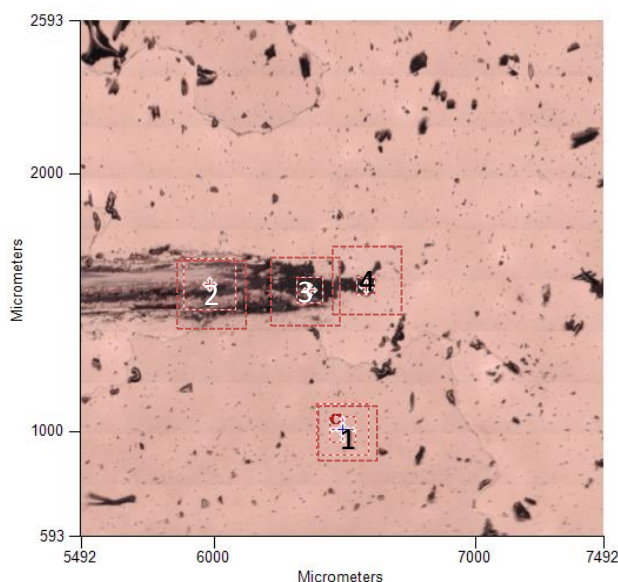


Figura 13. Zonas analizadas en FTIR; correspondiendo la zona 1 a la pirita, la zona 2 al surco, la zona 3 al borde y la zona 4 a las partículas levantadas durante la acción mecánica

El análisis FTIR permite obtener gráficos Reflectancia-Rango espectral, que pueden ser estudiados atendiendo a la bibliografía existente en análisis de FTIR [], y así compararlos con los obtenidos. En la Figura 15 se observan los gráficos construidos a partir de los datos tomados en las distintas zonas, de la Figura 13.

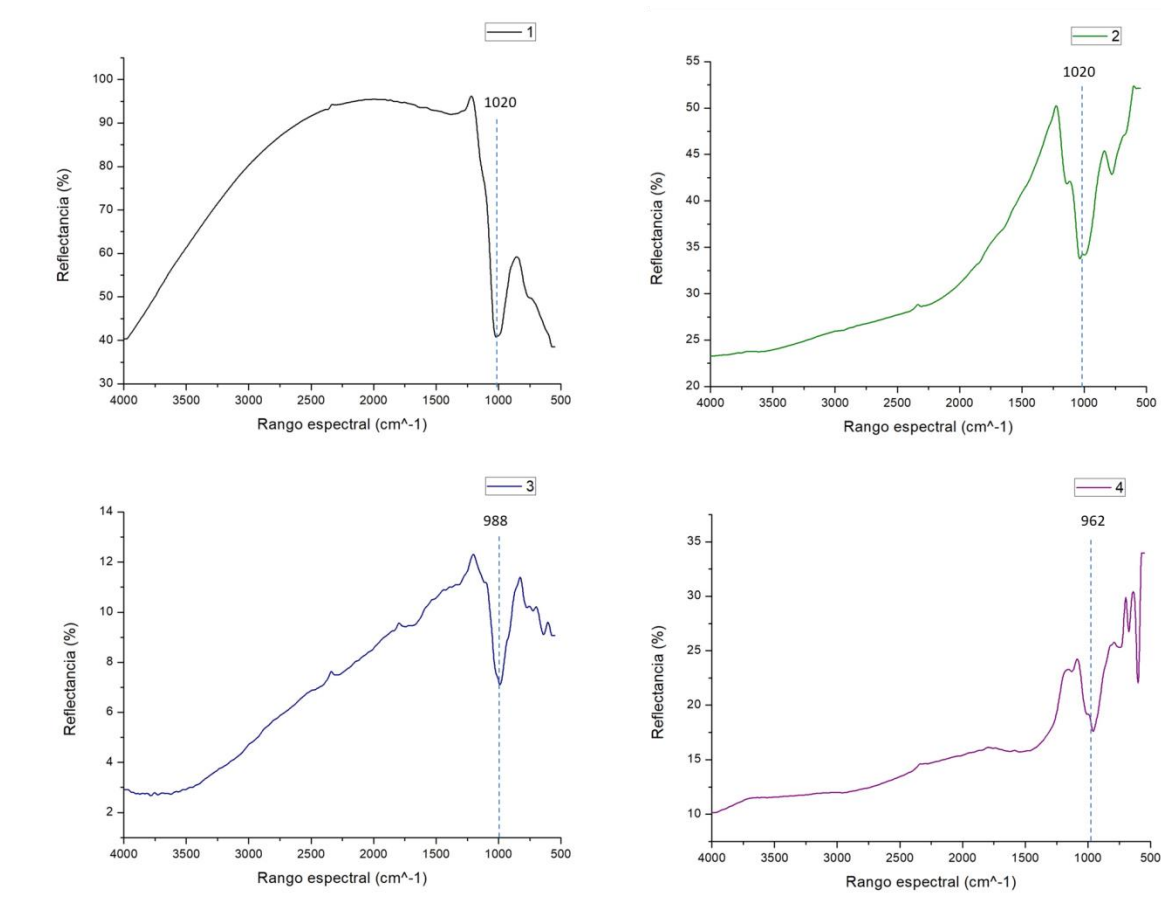


Figura 14. Gráficos FTIR correspondientes a las zonas señaladas en la figura 13, correspondiendo la zona 1 a la pirita, la zona 2 al surco, la zona 3 al borde y la zona 4 a las partículas levantadas durante la acción mecánica

Según la literatura, el pico de absorción que aparece en todos los espectros en torno a 1000 cm⁻¹ se puede atribuir a un enlace S-O, mientras que los picos en torno a 604 se pueden corresponder con enlaces S-S. (18) (19); y este análisis confirma que hay grupos S-O en la superficie lo cual concuerda con los resultados obtenidos por ensayos triboquímicos y por XPS.

4.8.Raman

Para finalizar, se analizó la muestra con espectroscopía de Raman en distintas zonas de las para determinar la composición de la película después de haber sido ensayada mecánicamente, y para determinar si existía alguna transformación química en las zonas ensayadas. En la Figura 15 se presentan los gráficos obtenidos por espectroscopía Raman en dos zonas distintas de la muestra, ensayada y sin ensayar, para estudiarlas comparativamente.

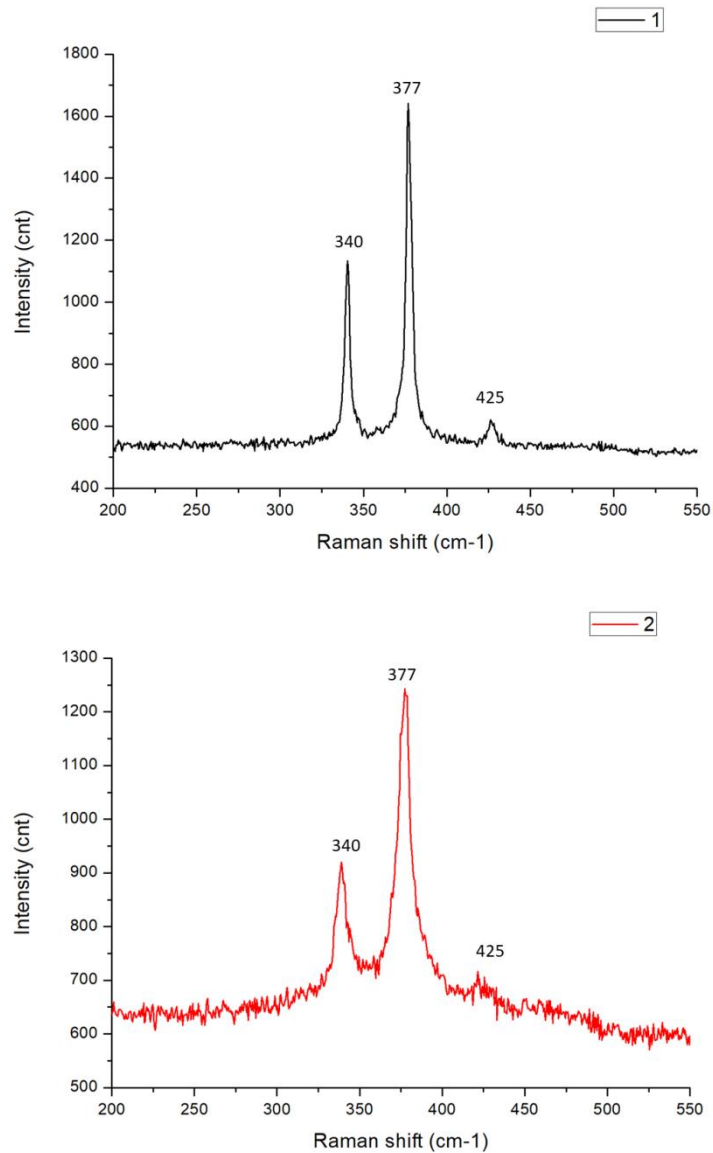


Figura 15. Gráficos obtenidos por espectroscopía de Raman. 1- zona no deformada. 2- zona con deformación mecánica

Teniendo en cuenta la literatura existente, (20) (21), los picos que representan a la pirita en espectroscopia de Raman están en 340, 377 y 425, lo cual concuerda con los resultados obtenidos. En la Figura 15, los gráficos 1 y 2 corresponden a los análisis realizados sobre la película de pirita sin deformar y sobre el surco generado por acción mecánica. Se observa que en la Figura 15.1, los picos son más estrechos que en la Figura 15.2, debido a que en el último caso los picos son más anchos por lo que se entiende que la fricción mecánica hace que la pirita policristalina pase a fase amorfa al realizar la indentación, y esta transformación estructural hace que el material sea más favorable a reacciones activadas mecánicamente, por lo que se confirma que se pueden dar los caminos reaccionales planteados anteriormente.

5. Conclusiones y líneas de investigación futuras

Todas las técnicas de caracterización estudiadas indican que según el proceso de fabricación explicado anteriormente, se ha obtenido FeS₂ con estequiometría Fe/S de 1:2. Se ha investigado el efecto de desgaste a escala micrométrica en películas delgadas de disulfuro de hierro, un material de gran estabilidad; que reacciona a la fricción emitiendo una serie de especies, que pueden agruparse dependiendo de su comportamiento tanto frente al tiempo como frente a otras masas, para así determinar los compuestos existentes en el interior del material.

Siguiendo esta línea, se ha comprobado que tienen lugar una serie de reacciones químicas debidas a la acción mecánica en vacío, y que se dan a temperatura ambiente mientras que por otras técnicas estas reacciones se dan a elevadas temperaturas y en condiciones muy específicas, por lo que su obtención en vacío y a temperatura ambiente abre unas líneas de investigación interesantes; y con técnicas de caracterización avanzadas, como XPS, FTIR y Raman se ha demostrado que existen en la película analizada los elementos que forman los compuestos mencionados, y que al comprimir el material por efecto de la estimulación mecánica, se dan transformaciones estructurales del material que favorecen estas reacciones activadas mecánicamente; es decir, que la energía mecánica se puede transformar en energía química por vías no térmicas.

Como líneas futuras de investigación se propone hidrogenar las láminas de pirita con una pequeña cantidad de Pd, con el objetivo de que el material absorba hidrógeno; y comprobar con técnicas de triboemisión y los mismos parámetros empleados en este estudio (carga exterior aplicada de 2,23 N, 500 ciclos y espesor de la película de ~1 µm) la cantidad de hidrógeno que absorben las películas, comprobar si la adición de hidrógeno cancela el número de defectos que disminuyen la movilidad de cargas del material y también estudiar las reacciones triboquímicas que pueden darse con los compuestos ya presentes en la película, determinados en este trabajo.

6. Agradecimientos

Quisiera mostrar mi agradecimiento a Roman Nevshupa, por dirigir este trabajo y ayudarme a discutir los resultados del mismo, además de enseñarme cómo funciona el equipo TriDes y las posibilidades que este tiene; a José Ramón Ares, por ayudarme en la síntesis de materiales, en la discusión de resultados y por guiarme en la preparación de este informe y a Elisa Román, Yves Huttel, Lidia Martín, Olga Caballero, Fernando Moreno y todos los técnicos que me han ayudado a analizar las muestras con técnicas que no dominaba y me han asesorado en los resultados obtenidos.

7. Bibliografía

1. *Iron disulfide for solar energy conversion*. A. Ennaoui, S. Fiechter, Ch. Pettenkofer, N. Alonso-Vante, K. Bilker, M. Bronold, Ch. Höpfner and H. Tributsch. 1992, Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 29, págs. 289-370.

2. *Grain and crystallite size in polycrystalline pyrite thin films*. **J.R. Ares, A. Pascual, I.J. Ferrer, C.Sánchez**. 2005, Thin solid films, págs. 477-481.
3. *Iron sulphide solar cells*. **A. Ennaoui, H. Tributsch**. 1984, Solar cells, Vol. 13, págs. 197-200.
4. *Photoelectrochemistry of Highly Quantum Efficient Single-Crystalline n-FeS₂ (Pyrite)*. **A. Ennaoui, S. Fiechter, W. Jaegermann, H. Tributsch**. 1986, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 133, págs. 97-106.
5. *An UHV system to study gassing and outgassing of metals underfriction*. **R.A. Nevchoupa, J.L. de Segovia, E.A. Deulin**. 1999, Vacuum, págs. 73-81.
6. *Ultrahigh vacuum system for advanced tribology studies: Design principles and applications*. **Roman A. Nevshupa, Marcello Conte, Amaya Igartua, Elisa Roman, Jose Luis de Segovia**. 2015, Tribology International, Vol. 86, págs. 28-35.
7. *Probing the tribochemical degradation of hydrogenated amorphous carbon using mechanically stimulated gas emission spectroscopy*. **Anton Rusanov, Roman Nevshupa, Julien Fontaine, Jean-Michel Martin, Thierry Le Mogne, Vera Elinson, Andrey Lyamin, Elisa Roman**. 2015, Carbon, Vol. 81, págs. 788-799.
8. *The effect of environmental variables on early corrosion of high-strength low-alloy mooring steel immersed in seawater*. **R. Nevshupa, I. Martinez, S. Ramos, A. Arredondo**. 2018, Marine Structures, Vol. 60, págs. 226-240.
9. *Analysis of tribochemical decomposition of two imidazolium ionic liquids on Ti-6Al-4V through mechanically stimulated gas emission spectrometry*. **R.Nevshupa, M. Conte, A.del Campo, E. Roman**. 2016, Tribology International, Vol. 102, págs. 19-27.
10. *Dynamical model of total and partial pressures in a vacuum system due to intermittent desorption*. **R.A.Nevshupa, J.L. de Segovia, A.G. Peressadko, E.A. Deulin**. 2002, Vacuum, Vol. 69, págs. 477-487.
11. **Muñoz, Esmeralda**. Memoria Final TFM: Estudio de descomposición triboquímica en materiales avanzados de interés para almacenamiento de hidrógeno utilizando la técnica TriDes. 2016.
12. *Thermal Decomposition of Pyrite*. **S. Music, S. Popovic, M. Ristic**. 1992, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, págs. 217-226.
13. *Investigation on Thermal Decomposition of Pyrite Part I*. **Y. Pelovski, V. Petkova**. 1999, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.
14. *The chemical role of CO₂ in pyrite thermal decomposition*. **Weizhi Lv, Dunxi Yu, Jianqun Wu, Lian Zhang, Minghou Xu**. 2015, Proceedings of the Combustion Institute, págs. 3637-3644.
15. *Formation of Carbonyl Sulfide from Carbon Monoxide and sulfur Vapor and Applications to Venus*. **Yong Hong, Bruce Fegley Jr.** 1997, Icarus, págs. 495-504.
16. **Gustavo Ruano, Fernando Pomiro, Julio Ferrón**. **bombardment, Surface chemical reactions induced on pyrite by ion**. 2018, Surface science, Vol. 667, págs. 138-147.
17. **Ming H. Cheng, Yu Liu, Allie Margarella**. *XPS analysis of pyrite thin films*. 2011.
18. *Iron Disulfide (FeS₂): A Promising Material for Removal of Industrial Pollutants*. **Gurpreet Kaur, Bikramjeet Singh, Paviter Singh, Kulwinder Singh, Anup Thakur, Manjeet Kumar, Rajni Bala, and Akshay Kumar**. s.l. : Chemistry Select, 2017, Chemistry Select, Vol. 2, págs. 2166-2173.
19. *Synthesis of Nanocrystalline FeS₂ with Increased Band Gap for Solar Energy*. **Somnath Middya, Animesh Layek, Arka Dey, Partha Pratim Ray**. 2014, Journal of Material Science and Technology, págs. 1-6.
20. *Structural, optical and electrical impacts of marcasite in pyrite thin films*. **Dong Gwon Moona, Shanza Rehana, Soo Yeon Limd, Dahyun Namd, Ilwan Seoe, Jihye Gwaka**. 2018, Solar Energy, Vol. 159, págs. 930-939.
21. **Chao Song a, Shimao Wang a, Weiwei Dong a,b,†, Xiaodong Fang a,b,c,†, Jingzhen Shao**. **cells, Hydrothermal synthesis of iron pyrite (FeS₂) as efficient counter electrodes for dye-sensitized solar**. 2016, Solar Energy, Vol. 133, págs. 429-436.
22. *Thin Film solar cells using earth abundant materials*. *Solar Cells - Research and Application Perspectives*. 2013, págs. 154-158.

8. Anexo

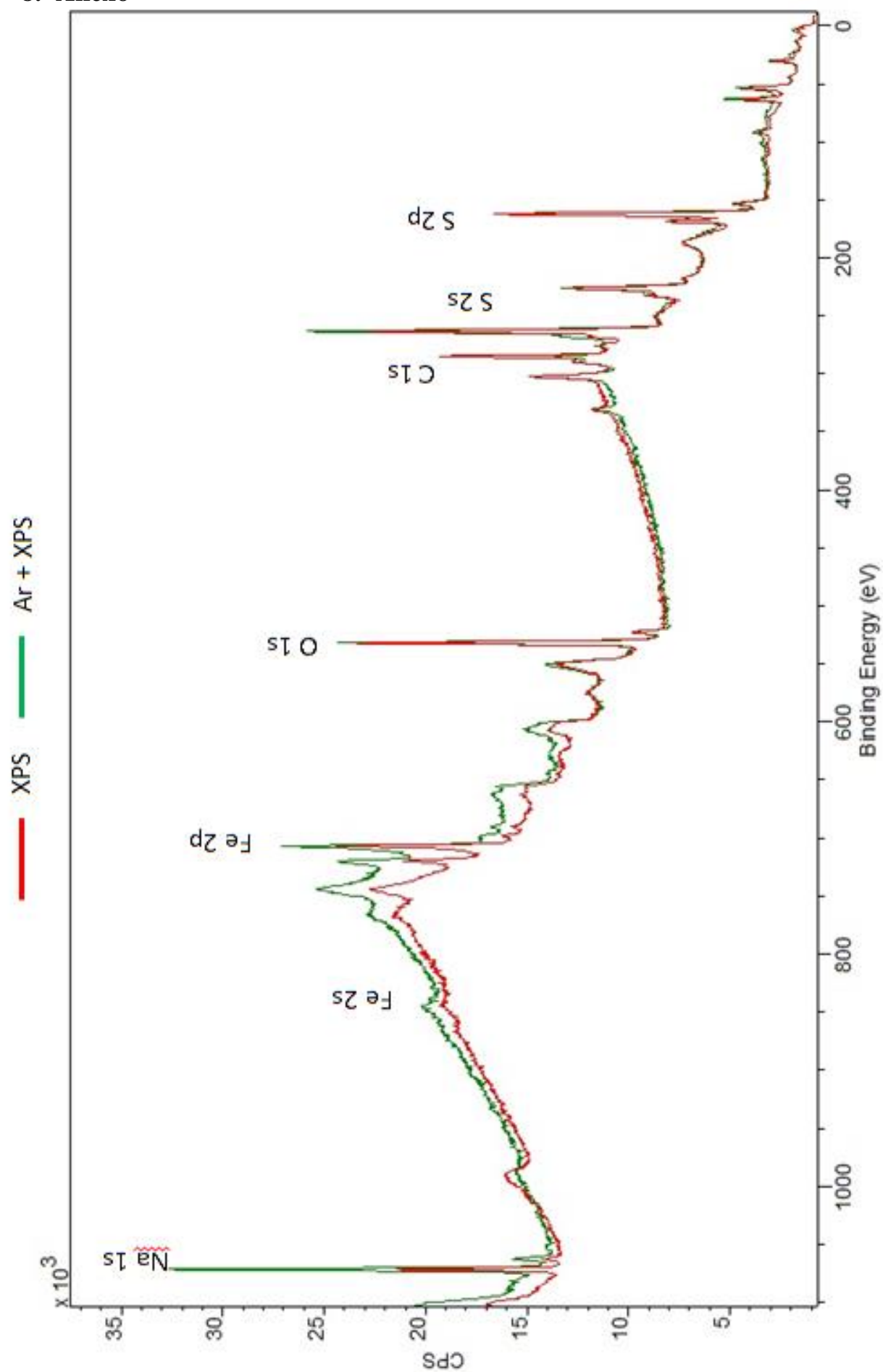


Figura 16. Espectro XPS completo

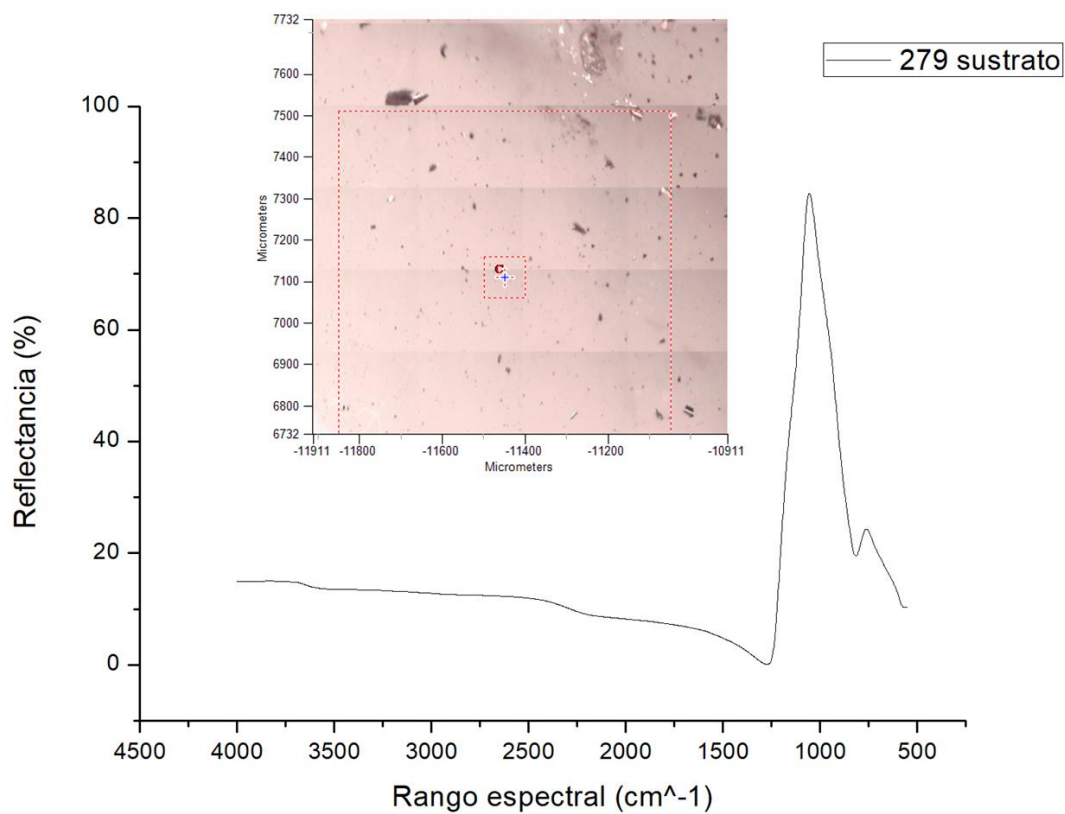


Figura 17. FTIR correspondiente al sustrato de vidrio

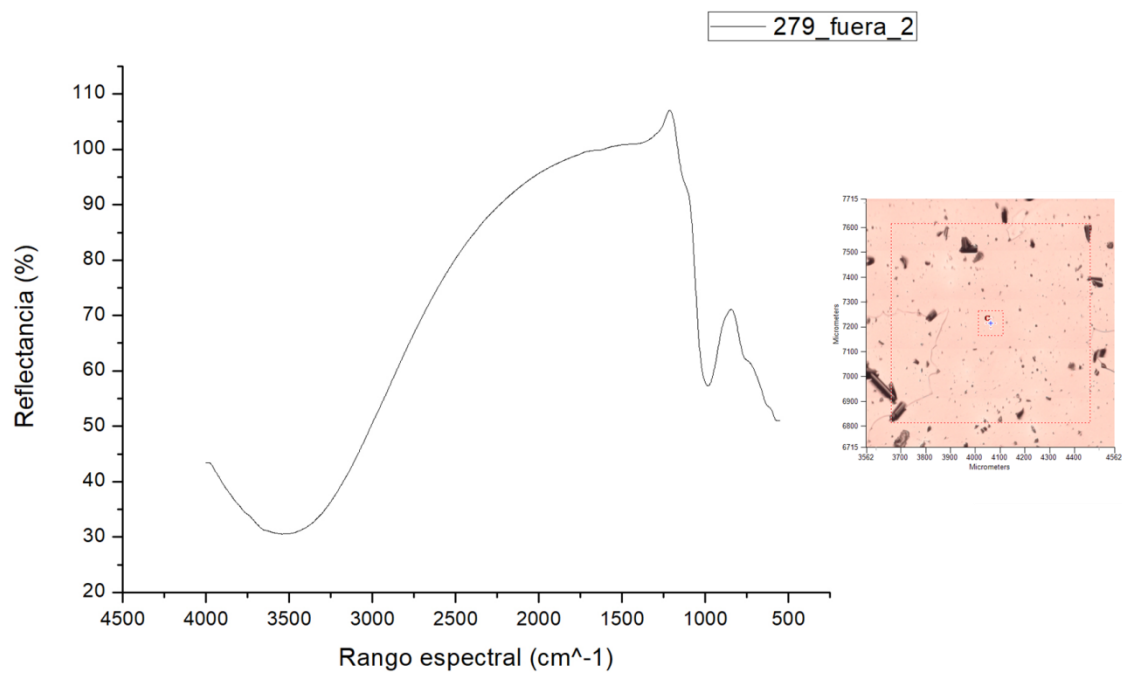


Figura 18. FTIR fuera de la zona ensayada, sobre película de pirita